

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2574495号

(45) 発行日 平成9年(1997)1月22日

(24) 登録日 平成8年(1986)10月24日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/30			G 0 1 N 27/30	B
A 6 1 B 5/0408			A 6 1 B 5/04	3 0 0 V

請求項の数7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平2-1051	(73) 特許権者	999999999 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成2年(1990)1月9日	(74) 上記1名の復代理人	弁理士 藤本 博光 (外2名)
(65) 公開番号	特開平3-188967	(73) 特許権者	999999999 三菱鉛筆株式会社 東京都品川区東大井5丁目23番37号
(43) 公開日	平成3年(1991)8月16日	(74) 上記1名の代理人	弁理士 藤本 博光 (外2名)
(31) 優先権主張番号	特願平1-250772	(72) 発明者	金子 浩子 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業 技術院電子技術総合研究所内
(32) 優先日	平1(1989)9月28日	(72) 発明者	山田 雅弘 茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業 技術院電子技術総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素微小電極及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性炭素微粉末と有機物粘結材とを高度に分散複合させた組成物を、所望する細線状に押出成形した後、不活性雰囲気中または非酸化性雰囲気中で高温まで焼成することにより、含まれる有機物粘結材を炭素化して得られる炭素細線の直径が0.2mm以下、1μm以上である純粋な複合炭素細線をそのまま、もしくはこれに油を含浸させたものを作用電極として用い、その一端をリード線を導通をとった後、他の一端の先端部を必要量露出させる外は、炭素細線の全表面を絶縁物で被覆することを特徴とする炭素微小電極。

【請求項2】 前記の含浸に用いられる油は、動・植物油、鉱油、シリコン油等の油脂類、及びワックス類の一種または二種以上であることを特徴とする請求項1に記載の炭素微小電極。

2

【請求項3】 結晶性炭素微粉末が、黒鉛ウイスカ、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)、キッシュュ黒鉛、結晶質天然黒鉛である請求項1に記載の炭素微小電極。

【請求項4】 有機物粘結材は、不活性雰囲気中または非酸化性雰囲気中で焼成すると炭素化物を残す有機物であって、具体的には、有機高分子物質及び、モノマー・オリゴマー類、タール・ピッチ類、乾留ピッチ類、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の初期重合体類、の一種または、二種以上の混合物である請求項1に記載の炭素微小電極。

【請求項5】 絶縁用被覆材料は、ガラス、酸化物、合成樹脂等の内、電気化学的に反応しないものを用いる請求項1に記載の炭素微小電極。

【請求項6】 結晶性炭素微粉末と有機物粘結材とを高度

に分散複合させた組成物を、所望する細線状に押出成形した後、不活性雰囲気中または非酸化性雰囲気中で高温度まで焼成することにより、含まれる有機物粘結材を炭素化して得られる炭素細線の直径が0.2mm以下、1μm以上である純粋な複合炭素細線をそのまま、もしくはこれを油中に浸漬し、加熱または加圧、減圧を繰り返すことに依って粘着浸処理が施されたものを作用電極として用い、その一端をリード線に導電性銀ペーストで接着して導通をとった後、他の一端の先端部を必要露出させる外は、炭素細線の全表面を絶縁物で被覆することを特徴とする炭素微小電極の製造方法。

【請求項7】 焼成、炭素化は不活性雰囲気中または非酸化性雰囲気中で、通常500～1500℃の温度に加熱処理し、又は更に不活性雰囲気中2000～3000℃迄加熱を施して黒鉛化処理することからなる請求項6に記載の炭素微小電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

この発明は、電気化学的検出器、環境分析用センサー、および生体系や食品系等の無害、無毒性が厳しく要求される検出系のプローブ電極等に用いられるボルタメトリー用炭素微小電極及びその製造方法に関する。

詳しくは、電極材料として結晶性炭素微粉末と有機物粘結材とを高度に分散複合させた組成物を、所望する細線状に押出成形した後、不活性雰囲気中で高温度まで焼成することにより、含まれる有機物粘結材を炭素化して得られる純粋な複合炭素細線をそのまま、もしくはこれを油に浸漬させたものを作用電極として用い、その一端をリード線に導通をとった後、他の一端の先端部を必要露出させる外は、炭素細線の全表面を絶縁物で被覆することを特徴とする炭素微小電極、およびその製造方法に関する。

【従来の技術】

分析化学に於て利用されている電気化学的手法にボルタメトリー（電圧電流法）がある。この電気化学的検出器を用いた高速液体クロマトグラフィー等は、選択性が非常に高く、高感度な測定が可能であるため、定量的成分が極微量でかつ多数の混合物を含む臨床生体試料や、環境試料、などの分析に盛んに使われている。ところで、電気化学的検出器の作用電極として、どのような電極材料を選択するかは、測定物質の種類や定量的可否に大きく影響する。従来、こうしたボルタメトリー用作用電極としては、水銀滴下電極、静止水銀電極、白金、金、金アマルガム、銅、炭素（グラスライクカーボン、カーボンファイバー、カーボンペースト、パイログラファイト、）等が検討されてきたが、これらの中で水銀電極がポーラログラフ用電極として、またグラスライクカーボンが電気化学的検出器用電極の主流になってきた。しかしながら、ポーラログラフ法では、水銀の毒性が安全性の点で問題化し始めており、水銀に替わる毒性の無

い電位窓の広い良好な電極が求められている。またグラスライクカーボンでも改良されるべき点が多い。すなわち電流感度が低く、高い正電位で電解質を介して電位がかかると、電極表面の再現性が悪くなる。そのために適用できる電位範囲は、+1.0V付近迄であった。また酸化処理などの前処理の影響が大きく、測定の再現性に問題があった。

こうした電気化学的検出器を用いて、生体系で特に細胞レベルの生体学的情報をその場使用（insitu）で得ることが近年極めて重要になってきた。この為には、電極を生体の目的細胞の近傍に配置するか、刺入して、その場で物理的、化学的、電気的、に刺激を与えて神経細胞の応答や化学変化の経緯を測定できることが要求され、細胞に対する毒性がなく、極めて細い（μm程度）電極が必要とされている。従来、この種の電極としては、細く引き延ばしたガラス毛细細管内に塩化カリウム水溶液のような導電性水溶液を満たした電極が、生理学者の間で多く使用されてきた。それを作成するための装置（ガラス電極作成装置・ブローラー）も市販されている。

しかし、この電極では、電気パルスによる刺激は伝えられても、電気化学的な情報が得られない。その他にも生体系に電気を導通する目的には、強度的に弱い金や白金を合金化して強化したものや、タングステン等を細くした金属細線電極が使用されてきた。（特許公報昭55-30381）白金電極では、水素発生電位より負側で使用できない上に前処理も難しい。金電極は、ハロゲン化イオンに対して弱い。

また、これらの電極は、金属を素材とするためイオンが溶出し毒性があり生体系を害するが、これに替わる良好な電極が無いため現在もその使用を余儀なくされている。

更に、最近、炭素微小電極として炭素繊維の1本（直径数μm程度）を用いたものが市販され始めたが、これは発明者らの研究によると電気化学的特性のバラツキが多く、データの再現性が得られず信頼性に欠ける。

【発明が解決しようとする課題】

そこで、発明者らは、前記した電極材料の欠点を解決すべく、即ち、

- ① 生体系に対して、電球、電圧の何れをも加えることが出来る細胞規模の微小電極を作成すること、
- ② 生体系に対して、毒性をもたないこと。

（もし、生体内に残存しても安全であること）また、食品検査にも使用できること、

- ③ 生体及び食品などに刺して、極く微小（微塵）部分の電気化学的検出を可能とする機械的強度を具備すること、

- ④ 電極特性のバラツキが少なく、データの再現性があり、信頼性のある計測を可能とすること。

- ⑤ 特殊な前処理を必要とせず、安定に電極反応を測定できること。

⑤ 安価で、使い捨てが可能であること。

を目標として、炭素材料が電位窓が大きく、前処理も容易であり、溶出せず毒性がない、等他の材料に無い極めて優れた性質をもつことに着目して鋭意研究を重ね、前記した電極等の問題点を改善した新複合炭素材料を用いた微小電極の開発に成功した。

【課題を解決するための手段】

ボルタンメトリー用電極としての必要條件は、

- ① 電位窓が大きく、ブランク電流が小さいこと。
- ② 再現性が良く繰り返し使用が可能であること。
- ③ 電極反応活性があること。
- ④ 電極特性に固体差がないこと。
- ⑤ 不純物の含有が少ないこと。
- ⑥ 理論的解釈が可能であること。
- ⑦ 取扱いや前処理が容易であること。

等が挙げられるが、発明者らは、炭素の細棒がこれらの条件を満たすか否かを確かめるために、厳格な品質管理が成され、機械強度が高い複合炭素材料で作られるシャープペンシルの芯（GRC: Graphite Reinforcement Carbon）を電極として用いて試験を行った結果、従来の炭素材料と比べて同等以上の特性を持つものであるとの知見が得られた。そこで、以前にシャープペンシルの芯をプローブ電極として用いることを提案した。（特願昭63-078698）

この芯素材は、電極として良好な挙動を示す上、機械的強度が大きいため電気化学的検出系、環境分析用センサー、および無毒性を利用して食品検査や医療用検出系に有効に使用しうることを示した。しかし、シャープペンシルの芯は、市販品（JIS指定）として直径0.2～1.0mmの物が有るのみで、細胞レベルの検出系に適合できる程に（100μm以下から数μm程度まで）細いものは無い。

また、シャープペンシルの芯素材では、ここまで細くした場合に耐えられる程の機械的強度に乏しい。そこで、筆記具としては無く微小電極としての特性を高めるべく素材調整を行い、電極の先端直径が100μm以下から数μm迄の極細炭素線に成形加工する方法を見出した。

また、この極細炭素線の一端をリード線に導通をとった後、炭素細線の伸縮先端部を残して、その他全表面を

これをそのまま用いるかもしくは、これに油を含浸させたものを作用電極として用いることである。

本願に言う、有機物粘結材は、不活性雰囲気中または非酸化性雰囲気中で焼成すると有効に炭素化物を残す有機物であって、具体的には、有機高分子物質及び、そのモノマー・オリゴマー類、タール・ピッチ類、乾留ピッチ類、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の初期重合体類、等の内の一種または、二種以上の混合物である。

以下具体的に一例を挙げる。即ち、有機高分子物質の内、天然高分子物質類としては、リグニン、セルロース、トラガントガム、アラビアガム、天然ガム及びその誘導体、糖類、キチン、キトサン等のごとき縮合多環芳香族を分子の基本構造内に持つ化合物である。また、合成高分子物質類としては、後述する熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂以外の物質で、例えば、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、ジニトロナフタレン、ピレン、ピラントロン、ピオラントロン、ベンゾアントロン等から誘導されるインダンスレン系染料染料及びその中間体である。

熱可塑性樹脂類としては、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、後塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリ塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、等の通常の熱可塑性樹脂及びポリフェニレンオキサイド、ポリパラキシレン、ポリスルホン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリオキサジアゾール、等の耐熱性熱可塑性樹脂がある。

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、フuran樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、コブナ樹脂、等が用いられ加熱により、流動すると共に、分子間架橋を生じ三次元化して硬化し特別の炭素前駆体化処理を行うことなく高い炭素残査収率を示すものが用いられる。

ピッチ類としては、石油ピッチ、コールタールピッチ、アスファルト、及び、これらのピッチ類や合成樹脂などの炭化水素化合物の乾留物（400℃以下の処理物）が用いられる。

次に、本発明において有機物粘結材に複合して用いられる結晶性炭素微粉末について説明を加える。

発明者らの研究における知見によれば、電極反応を良

炭素化する前の有機物線状組成物（グリーン組成物）中20〜80重量％、好ましくは40〜60重量％であること。

さて、焼成前の結晶性炭素複合有機質細線（グリーン細線）は、上記の天然高分子物質、合成高分子物質、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、ピッチ類等の内一種または二種以上を有機物粘結材としてこれに前記結晶性炭素微粉末を目的に応じ適宜選択して配合し、ヘンシェルミキサー等で粉体分散を十分に行なった後、必要に応じて可塑剤、溶剤等を添加し、加圧ニーダーまたは二本ロール等の高度に剪断力が掛けられる混練機を用いて、十分に混合分散を施す。然る後、ペレタイザーにより顆粒化し、スクリュウ式押出機により所望の直径に押出成形して製造される。この際に特性改善の目的で、細線に延伸操作が施されることが望ましい。

次に、この細線を真直性を維持させるために支持枠に固定して、180℃に加熱されたエア−オープン中にて、10時間処理してブリカーサ（炭素前駆体）線材とする。

更に、窒素ガス中で昇温速度を制御しつつ、1,000℃迄徐々に加熱して炭素化を終了させた後自然放冷して焼成を完了させることによって微小電極用炭素細線が得られる。

目的により、要すれば更に、真空中又は、アルゴン気相中で2,500℃迄加熱処理を施して全体を黒鉛質にすることも行われる。

こうして得られた微小電極用炭素細線は、そのままか或いは、袖含浸処理を施してから作用電極として用いる。

本発明の袖含浸処理に用いられる油の種類は、動植物油、鉱油、シリコン油等の油脂類、及びワックス類であり、含浸に適するよう室温かもしくは加熱下で低粘性であるものが好ましい。また、袖含浸の方法は、通常の液体含浸方法が採用され、炭素細線を袖中に浸漬し、高圧下で加熱するか加圧、減圧等を繰り返すことに依って行なわれる。

次に、前記した炭素細線もしくは油含浸された炭素細線を用いて微小電極に加工する方法について説明する。

炭素細線的一端を導線に接合して導通を取った後、この全表面を絶縁体で被覆してから、炭素細線の導線側でない他の一端を必要に応じて絶縁皮膜より突出させて外部に露出させて完成させる。絶縁に用いられる絶縁性の材料としては、ガラス、およびプラスチック等が用いられるが、電解液中に浸漬して使用する場合には、テフロンやシリコン等の耐食性樹脂材料で構成されることが好ましい。

次に、ガラスによる被覆方法について説明する。

バイレックスガラス製の毛細管内に両端を銀ペーストによって導線に接合した炭素細線を嵌挿して挟持させ、該バイレックスガラス製の毛細管の両端を、ガラス毛細管製造用ブーラーの牽引端子に固定して、バイレックスガラス製の毛細管の中央部を均一に加熱して可塑化させると同時にブーラーを牽引することにより炭素細線を挟持したままガラス皮膜が構築される。これを、中央部で切断して炭素細線的一端を露出させて電極を完成させる。

【実施例】

以下、この発明を実施例をもって具体的に説明する。

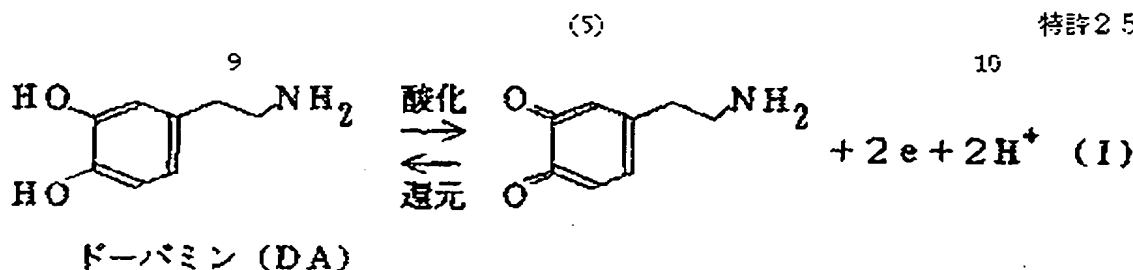
（実施例1）

電極用炭素細線の材料として、後塩素化ポリ塩化ビニル樹脂（日本カーバイド社製 T-742）40重量％、高結晶性天然黒鉛微粉末（日本黒鉛社製 CSSP-B）60重量％を加えた配合物100重量％に対して、可塑剤としてジアルキルフタレートモノマー25重量％を添加してヘンシェルミキサーを用いて分散した後、表面温度を120℃に保ったミキシング用二本ロールを用いて十分に混練を繰り返して、黒鉛粒子が一次粒子状態に近くなるまで続行して、メカノケミカル反応を誘起させたシート状組成物を、ペレタイザーによってペレット化した成形用組成物を得た。このペレットをスクリュウ型押出機で直径80μmのダイを用いて、脱気を行いつつ成形温度130℃で押し出し、4倍に延伸してこれを枠に固定して180℃に加熱されたエア−オープン中にて10時間空気酸化させて処理し、ブリカーサとした。

次に、これを窒素ガス中で500℃迄を10℃/時、500〜1,000℃迄を50℃/時の昇温速度で昇温させ、1,000℃で3時間保持した後自然放冷させて焼成を完了させ、直径15μmの電極用炭素細線を得た。

次に、この炭素細線を10cmに切断し、この両端に銅線を銀ペーストで接合した。これを、バイレックスガラス製の毛細管（内径0.5mm、外径1mm）内に挿入してから、このガラス管の両端をブーラーの牽引端子に固定する。ガラス管中央部の幅2cmを加熱してこの部分を可塑化させ、一気にブーラーを作動させてガラス管壁を炭素細線に密着させた。最後に、中央部で切断して炭素面を露出させて微小電極を完成した。

神経細胞より分泌される神経伝達物質であるカテコールアミンの一種であるドーパミンは、大変酸化されやすく不安定な物質である。この微小電極を用いてリンゲル液中に溶解したドーパミンのサイクリックボルタンモグニフィケーションによる検出を試みた。



第1図Aにおいては、ジハイドロキノンであるドーパミンが(1式)に従って酸化還元する変化に相当する2つの波が明瞭に観察された。また、Bでは、C.V曲線の経時変化が観察され、ピークの高さで示されるドーパミンの量が酸化還元反応を重ねるごとに減少してゆく様子が明らかに検出された。

(実施例2)

電極用炭素細線の材料として、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合樹脂(日本ゼオン社製ML)25重量%、フラン樹脂初期縮合物(日立化成社製 VF-302)25重量%、キッシュ黒鉛(光和精鉱社製 KH)50重量%を加えた配合物100重量%に対して、可塑剤としてジブチルフタレート25重量%を添加して実施例1と同様にヘンシェルミキサーを用いて分散した後、表面温度を70℃に保ったミキシング用二本ロールを用いて十分に混練を繰り返して、黒鉛粒子が一次粒子状態に近くなるまで続行して、メカノケミカル反応を誘起させたシート状組成物をペレタイザーによってペレット化した成形用組成物を得た。

このペレットを、スクリー型押出機で直径150μmのダイを用いて、脱気を行いつつ成形温度100℃で押し出し、2倍に延伸してこれを枠に固定してから、180℃に加熱されたエアーオーブン中にて10時間処理して完全硬化を行って、ブリカーサとした。以降、実施例1と同様に焼成処理して、直径50μmの電極用炭素細線を得た。

次に、この炭素細線を長さ3cmに切断し、その一端を銀ペーストによって銅線に接合した後、他の端を1mm露出させたほかは従って室温硬化型シリコン樹脂で被覆して絶縁を施し、微小電極を完成させた。

この電極を用いて、ビタミンCを10倍量共存させて、サイクリックボルタンモグラム(C.V曲線)を測定した。

即ち、実施例1に示したように、ドーパミンはリンゲ

のジキノン部の酸化還元反応に相当する2つの還元波と1つの酸化波が見られ、それらのうち、酸化波を利用してドーパミンの定量が可能になった。

尚、このC.V曲線を利用する分析法の代わりに、更に高感度分析法である微分パルスボルタンメトリー法でも本発明による微小電極の使用が可能であった。

(実施例3)

実施例2によって得られた直径50μmの炭素細線を常圧下140℃に加熱されたシリコンオイル(KF-96 信越化学社製)に浸漬し、6時間含浸処理を施した。得られた油含有炭素細線を用い実施例2と同様に加工して微小電極として完成させた。この電極を用いて、1モルKC1中でブランク電流の測定を行ない、更にフェロシアンイオンのレドックス反応を1モルKC1-1ミリモルFe(CN)₆⁴⁻系で行なった。結果のC.V曲線を図3に示す。同様の場合でも油処理が施されたものの方がS/N(シグナル/ノイズ)比が高く良好な電極反応を示した。

(発明の効果)

以上、説明したように本発明に依れば、従来使用できなかった生体内その場使用(in situ)向けの炭素微小電極を提供することが可能となった。

更に、袖加工を施すことで、ブランク電流を減少させることが出来S/N比の高い良好な電極とすることが出来る。

即ち、本発明による、炭素微小電極は、生理的に毒性が無い。イオンの溶出が無い。細くても剛性や機械的強度が高い。データの再現性が良く、信頼性が高い。品質管理が十分に行えるので、多量にしかも安価に供給することが可能である。等の極めて優れた性能が発揮できるので、円盤状、円柱状、その他様々な計測用電極として多用途に使用することが出来る。

(図面の簡単な説明)

(第1図A) 実施例1において、生理的食塩水を主成分とするリンゲル液中に10ミリモルのドーパミンを溶解

である。

(第2図B) 曲線(---)は、10ミリモルのビタミンCのC.V曲線であり、曲線(—)は、ドーパミンの量が2.8ミリモル量のものである。

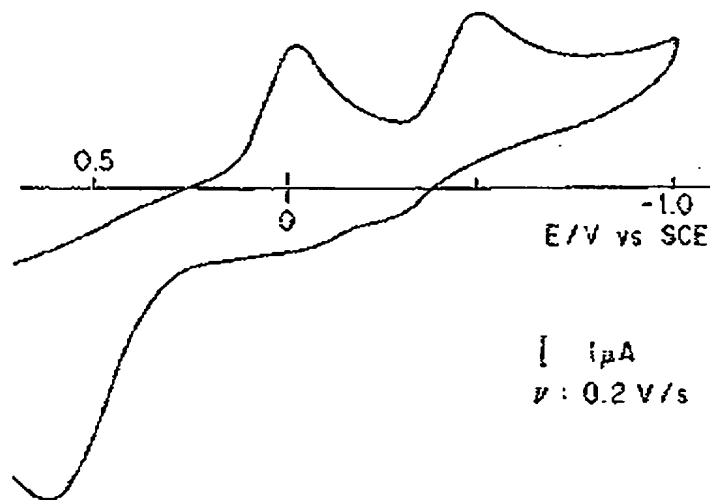
(第3図A)は、1モルKCl中でのブランク電流の測定 *

*を行ったものであり、

(第3図B)は、1モルKCl-1ミリモルFe(CN)₆⁴⁻系でフェロシアンイオンのレドックス反応を測定したものである。

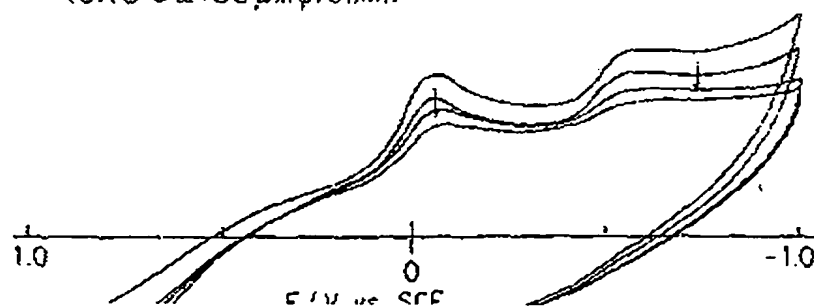
【第1図(A)】

リンゲル液中のドーパミン塩酸液
(10ミリモル)のC.V曲線



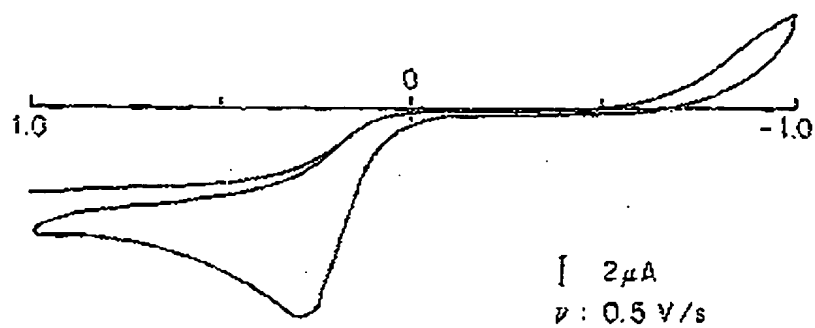
【第1図(B)】

リンゲル液中のドーパミン塩酸塩溶液の変化
(GRC電極: 60 μmφ, 6 mm)



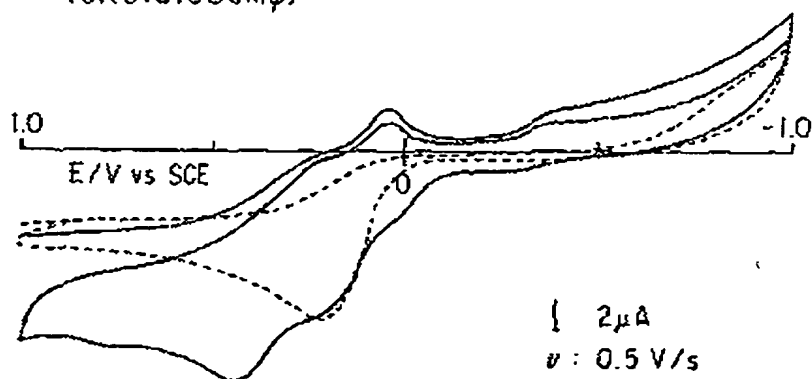
【第2図(A)】

リンゲル液中の10ミリモル
ビタミンCのC.V曲線



【第2図(B)】

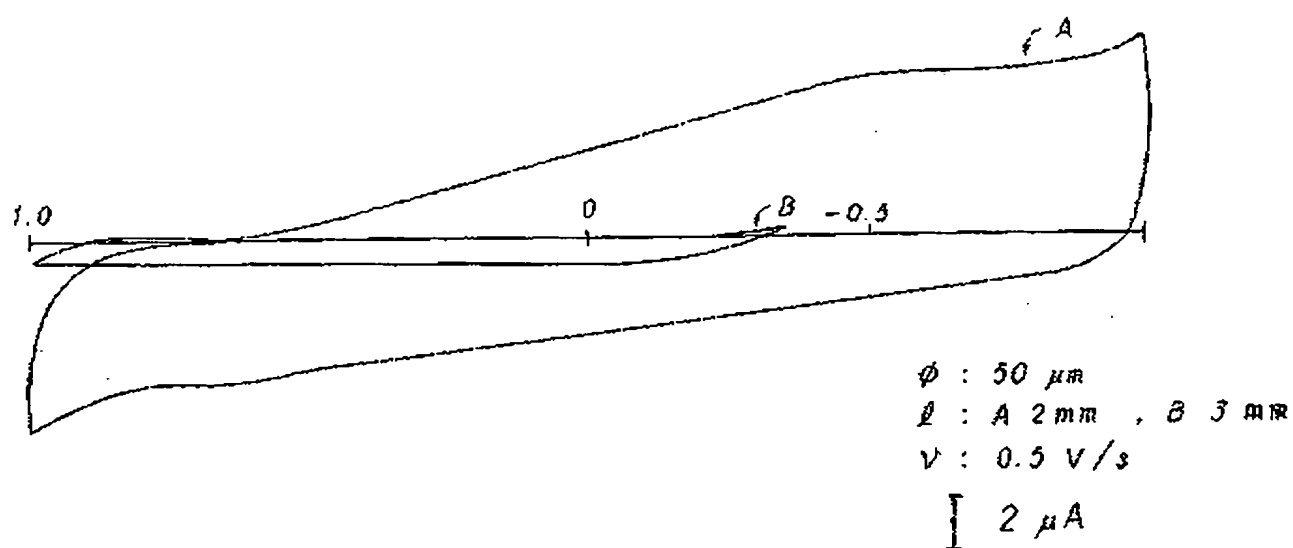
リンゲル液中の2.8ミリモルドーパミン
と10ミリモルビタミンCのC.V曲線
(GRC, 0.05 cm ϕ)



【第3図A】

A : virgin

B : oil treatment

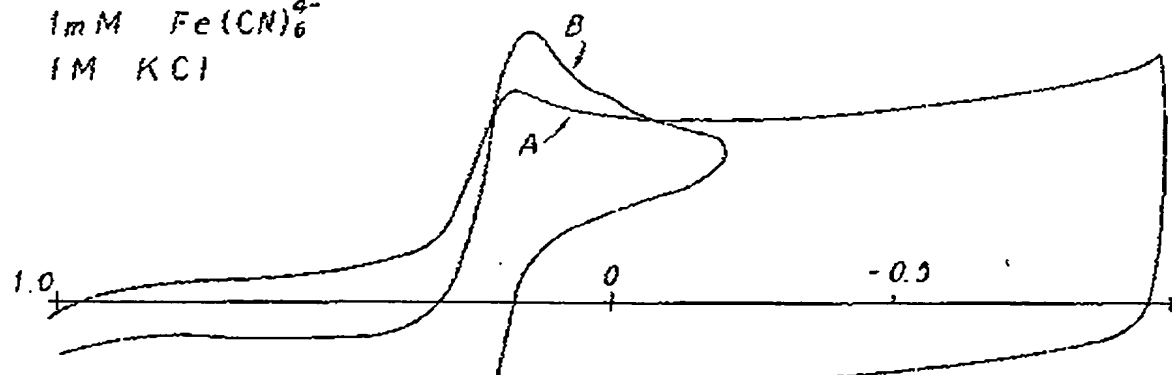


【第3図B】

A : Virgin

B : Oil treatment

$1 \text{ mM } \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
 1 M KCl



フロントページの続き

(72)発明者 重松 征史
茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業
技術院電子技術総合研究所内
(72)発明者 根岸 明
茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業
技術院電子技術総合研究所内
(72)発明者 川窪 隆昌
群馬県藤岡市立石1091 三菱鉛筆株式会
社群馬研究開発部内

(72)発明者 須田 吉久
群馬県藤岡市立石1091 三菱鉛筆株式会
社群馬研究開発部内

審査官 能美 知康

(56)参考文献 特開 平3-2553(JP, A)
特開 平1-250854(JP, A)
特開 平1-173862(JP, A)
特開 昭52-123349(JP, A)
実開 昭60-106609(JP, U)

Partial translation of JPB-2574495

(57) [SCOPE OF CLAIM FOR PATENT]

[Claim 1] A carbon microelectrode characterized by, using as an active electrode a pure composite carbon thin rod alone or impregnated with an oil, the carbon thin rod having a diameter of less than 0.2 mm and more than 1 μm , the pure carbon thin rod being obtained by extruding a composition prepared by highly dispersing and compounding crystalline carbon fine powder with an organic binder into a desired thin rod form and by firing the extrusion in an inert atmosphere or in a non-oxidizing atmosphere in an elevated temperature to carbonize the organic binder, connecting a lead wire with one end thereof, and coating with an insulating material all the surface thereof except for the tip of another end thereof.